

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



525392

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/026971 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 1/66,
C09D 5/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008728

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2003 (07.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 957.2 20. August 2002 (20.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): ECKART GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiser-
strasse 30, 90763 Fürth (DE). STEINER GMBH CO.
KG [DE/DE]; Jägersgrund 1 - 3, 57339 Erndtebrück (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUSTER, Thomas
[DE/DE]; Frankenstrasse 9, 91207 Lauf (DE). HERZ-
ING, Wolfgang [DE/DE]; Rödelbergstrasse 2, 91233
Speikern (DE). TREUDE, Rolf [DE/DE]; An der Lai 3,
57339 Erndtebrück-Schameder (DE). CICHANOWSKI,
Stanley [US/US]; 2298 Monument Avenue, Bennington
VT 05201 (US).

(74) Anwälte: SCHNECK, Herbert usw.; Königstrasse 2,
90402 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPPER-BASED METAL FLAKES, IN PARTICULAR COMPRISING ZINC AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KUPFERBASIERENDE METALLFLAKES, INSBESONDERE ENTHALTEND ZINK, UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to highly lustrous, gold-coloured, metal-effect pigments, comprising a copper-based alloy and further metallic alloy components, preferably zinc and which are produced by means of stripping and comminuting metal films deposited in vacuo.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung befasst sich mit hochglänzenden goldfarbenen Metalleffektpigmenten, die aus einer kupferbasierenden Legierung und weiteren metallischen Legierungsbestandteilen, vorzugsweise Zink, bestehen und durch Ablösen und Zerkleinern von im Vakuum abgeschiedenen Metallfilmen hergestellt werden.

WO 2004/026971 A1

Kupferbasierende Metallflakes, insbesondere enthaltend Zink, und Verfahren zu ihrer Herstellung

Metallische Effektpigmente sind Pigmente, die gerichtete Reflexion an flächig ausgebildeten, orientierten Partikeln aufweisen (DIN 55944). Das Interesse an goldglänzenden Effektpigmenten ist groß, insbesondere in den Anwendungsgebieten Druck, Lack, Anstrich, Kunststoffeinfärbung, Kosmetik und Glaseinfärbung, da die goldähnlichen Produkte eine hohe ästhetische Qualität besitzen und den entsprechend beschichteten, bedruckten oder eingefärbten Materialien ein wertvolles Aussehen verleihen. Frühzeitig hat man damit begonnen, die teuren Echtgold-Flakes im dekorativen Bereich durch kostengünstigere Alternativen zu ersetzen.

Die bekanntesten Echtgold-Flake-Ersatzpigmente sind die sogenannten Goldbronzepulver, die überwiegend aus Kupfer/Zink-Legierungen bestehen und je nach Zusammensetzung unterschiedliche Farbtöne von Rotgold bis Reichgold aufweisen können (Pigment Handbook, Vol. 1, Second Edition, S. 805 ff, Wiley). Goldbronzepigmente werden durch Verdüsen einer schmelzflüssigen Kupfer/Zink-Legierung und anschließendes Mahlen des bei der Verdüsung entstandenen Grießes hergestellt. Beim Mahlprozess werden die Legierungspartikel plättchenförmig verformt und zerkleinert. In der Praxis wird Goldbronzepigment überwiegend trocken vermahlen. Um Kaltverschweißungen zu vermeiden, wird dem eingesetzten Grieß Schmiermittel wie beispielsweise Stearinsäure zugegeben. Eine Nachbehandlung des Mahlproduktes durch Bürsten oder schonendes Mahlen in speziellen Kugelmøhlen dient der Glanzverbesserung des Metallpigments und wird als Polieren bezeichnet. Unregelmäßigkeiten der Oberflächen der Metallplättchen wirken glanzmindernd. Da sich beim Mahlvorgang das Generieren von Unregelmäßigkeiten in der Struktur der Oberflächen der

Plättchen und unterschiedliche Plättchendicke nicht vermeiden lassen, weisen die auf diesem Weg hergestellten Goldbronzepigmente nicht den Glanz auf, der sich aus dem Reflexionsvermögen der Legierungen errechnet.

Darüber hinaus zeigen praktisch alle über Mahlverfahren hergestellten

- 5 Goldbronzepigmente leafing-Eigenschaften, d. h. sie schwimmen im Medium auf, was auf die beim Mahlprozess zugesetzten Schmiermittel zurückzuführen ist. Die Herstellung von non-leafing Goldbronzepigmenten erfordert aufwendiges Befreien von Schmiermittel.

- 10 Versuche, Echtgoldflakes über eisenoxidbeschichtete Glimmerpigmente (G. Pfaff u. R. Maisch, Farbe+Lack, Vol. 2, 1955, S. 89-93) oder eisenoxidbeschichtete Aluminiumpigmente (W. Ostertag, N. Mronga und P. Hauser, Farbe +Lack, Vol. 12, 1987, S. 973-976) zu ersetzen, führen hinsichtlich der erforderlichen Brillanz nicht zum Ziel. Zwar gelingt es über
- 15 Interferenzeffekte interessante Farbtöne von Rotgold bis Grüngold herzustellen, es zeigt sich jedoch, dass über oxidische Reflexionsebenen nicht die hohen glanzbestimmenden Reflexionswerte von Metallen erreicht werden können.

- 20 Aus der US 4,321,087 ist bekannt, dass Metalle auf eine Unterlage abgeschieden und nach Ablösen und Zerkleinern Pigmente erhalten werden.

- Als Verfahren zur Herstellung von metallisierten Schichten können die gängigen Aufdampfverfahren (Elektronenstrahl-Technologie, widerstands-,
- 25 strahlungsbeheizte Verfahren) zur Anwendung kommen, die beispielsweise in G. Kienel (Herausg.) "Vakuumbeschichtung Band 1-5", VDI-Verlag 1995, ausführlich beschrieben werden.

Bei Legierungen aus zwei oder mehr Komponenten tritt aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke eine Fraktionierung auf. Es existieren unterschiedliche Verdampfungsmethoden (Flash-Verdampfung, Simultanverfahren oder Springstrahlverfahren), mit denen homogene Legierungsschichten
5 beliebiger Zusammensetzung herstellbar sind (G. Kienel).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein goldglänzendes, hochbrillantes metallisches Effektpigment mit vergleichbarer Legierungszusammensetzung wie sie die herkömmlichen Goldbronzepigmente besitzen
10 (Kupfer/ Zink), zu entwickeln.

Es ist insbesondere das Ziel, ein goldglänzendes metallisches Effektpigment mit planparallelen Oberflächen und geringer gleichförmiger Partikel-
dicke bereitzustellen, so dass das Pigment in allen Bereichen der graphi-
schen Industrie, insbesondere auch im Offsetdruck, angewandt werden
15 kann.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein goldglänzendes metallisches Effektpigment in diversen Farbtönen von Rotgold bis Grün-
gold bereitzustellen.
20

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, das goldglänzende metallische Effektpigment korrosionsstabil bereitzustellen, so dass es in den üblichen Anwendungsbereichen nicht zu einer Beeinträchtigung in Glanz
25 und Farbton der Produkte kommt.

Es sollte darüber hinaus zu wirtschaftlich tragbaren Kosten hergestellt werden können.

Diese Aufgaben können gelöst werden durch ein einschichtig aufgebautes plättchenförmiges Metallpigment mit planparallelen Reflexionsebenen, das aus einer kupferbasierenden Legierung besteht, die durch Kondensation aus der Dampfphase abgeschieden ist. Als Legierungspartner eignet sich bevorzugt Zink. Die Koloristik der neuartigen goldglänzenden Pigmente ist überwiegend bestimmt vom Verhältnis von Kupfer zu Zink. Je höher der Kupferanteil ist, desto rotgoldener sind die Flakes. Typische Zusammensetzungen von Plättchen mit rotgoldenen bis gelb- bzw. grüngoldenem Glanz enthalten neben Kupfer 2 bis 40 % Zink und optional 0,1 – 6 % Silicium und/oder Aluminium. Die Plättchendicke liegt bei 10-100 nm, vorzugsweise bei 20-60 nm und lässt sich ohne Schwierigkeiten variieren. Sehr dünne Plättchen sind teilweise transparent.

Ein besonderes Charakteristikum der goldglänzenden Pigmente sind ihre perfekten planparallelen Oberflächen, ihr störungsfreier struktureller Aufbau und ihre gleichförmige Plättchendicke, was höchste Reflexionswerte ermöglicht.

Die wichtigsten Stufen des Herstellprozesses sind gegebenenfalls Aufbringen einer Release-Schicht auf einer Unterlage, Kondensationen der Legierung in Filmform auf der Release-Schicht oder auf der Unterlage, Ablösung des metallischen Films, Filmzerkleinerung und gegebenenfalls Klassierung der Pigmentpartikel. Die Verdampfung der Metalle im Vakuum erfolgt nach bekannten Methoden unter Verwendung der vorgefertigten Legierungen oder der Einzelmetalle. Das Ablösen des metallischen Films erfolgt entweder durch Auflösen der Release-Schicht oder durch Auflösen der Unterlage.

- Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen höchste Brillanz und sind in vielen Anwendungsbereichen ausreichend korrosionsstabil. Ist eine besondere Korrosionsstabilität erforderlich, so ist es möglich, durch Oberflächenbelegung der hochglänzenden Pigmente deren Stabilität zu verbessern. Im Allgemeinen sind die Oberflächenbelegungen hinreichend dünn und beeinträchtigen das Glanzverhalten der Metallflakes praktisch nicht. Oberflächenbelegungen zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens können bereits in der Vakuumkammer im Zuge der Metallfilmabscheidung, beispielsweise durch Vakuumabscheidung von SiO_x beiderseits des Metallfilms oder über nasschemische Methoden während oder im Anschluss an die Filmzerkleinerung aufgebracht werden. Je nach Anforderung haben sich Schutzschichten aus SiO_2 , Al_2O_3 , Phosphat, Phosphorsäureester, Phosphinsäure, Silanen oder Kombinationen dieser Verbindungen bewährt.
- 15 Verwendung finden die goldglänzenden Metallflakes für Lacke, Anstrichmittel, Farben, Druckfarben, Kunststoffeffärbung, Kosmetik, Glas und Keramik.

Im Einzelnen ist Folgendes auszuführen:

- 20 Die vorliegende Erfindung befasst sich mit einem neuartigen, aus einer Kupfer/Zink-Legierung bestehenden Effektpigment. Überraschungsweise lassen sich koloristisch geeignete Legierungen aus der Dampfphase im Vakuum abscheiden. Aus Legierungen bestehende Pigmente, die durch simultane Kondensation von Metaldämpfen entstehen, sind bislang unbekannt.
- 25

Geeignete Legierungen für die Entwicklung von brillanten Echtgold-Ersatzpigmenten über pvd-Verfahren sind kupferbasierend und enthalten

beispielsweise als weitere Legierungsbestandteile Zink sowie ggf. Aluminium und/oder Silber, Palladium und Silicium.

5 Koloristisch lässt sich über die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung ein weiter Bereich zwischen Rotgold, Bleichgold und Grüngold gestalten. Hierbei spielt das farbgebende Kupfer die Hauptrolle. So haben die Oberflächen von Pigmenten mit 95 Gew.-% Kupfer einen rotgoldenen Glanz, während diejenigen mit nur 70 Gew.-% Kupfer grüngolden aussehen.

10

Koloristisch interessante Zusammensetzungen liegen beispielsweise bei 70 - 98% Kupfer, 30 - 2 % Zink. Liegen sehr dünne Flakes vor, so können diese teilweise Transparenz aufweisen. Interferenzeffekte können die oben beschriebene Koloristik geringfügig beeinflussen.

15

Die Dicke der goldglänzenden Metallflakes ist ohne Schwierigkeiten über die Verdampfungsrate der Metalle und über die Bandgeschwindigkeit einzustellen und zu steuern. Aus wirtschaftlichen Gründen werden i. A. Bandgeschwindigkeiten zwischen 2 und 5 m/sec. gewählt. Je nach Wunsch können dabei Metallfilmdicken zwischen 10 und 100 nm eingestellt werden.

20 Für die Herstellung von goldglänzenden Metallflakes sind vorwiegend Dicken zwischen 20 und 60 nm von Interesse. Die Partikelgröße wird nach Ablösen der Metallfilme von der Unterlage durch mechanische Zerkleinerung der Filmbruchstücke eingestellt. Die Zerkleinerung kann mit geeigneten Rührern, Pumpen oder mit Hilfe von Ultraschallgeräten der in einem

25 Lösemittel suspendierten Filmbruchstücke erfolgen. Im Allgemeinen sind Partikelgrößen zwischen 3 und 150 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 µm von Interesse. Wie bei allen Effektpigmenten lässt sich der optische Eindruck durch Klassieren, d. h. Einstellen enger Partikelgrößenverteilung-

gen mit unterschiedlichem mittlerem Durchmesser variieren. Die Klassierung kann beispielsweise in einem Dekanter vorgenommen werden.

Die charakteristischen Eigenschaften der goldfarbenen Metallflakes sind
5 ihr hohes Reflexionsvermögen und eine sehr hohe Ergiebigkeit des Pigments bei der Anwendung. Das hohe Reflexionsvermögen beruht auf den spiegelglatten störungsfreien Oberflächen und der gleichförmigen Dicke der Plättchen. Mögliche Streuzentren werden auf ein Minimum reduziert. Die hohe Ergiebigkeit des Pigmentes gründet sich auf die geringe Dicke
10 der Einzelpartikel, so dass mit einer vergleichsweise geringen Pigmentmenge bereits ausreichend hohe Deckung erzielt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Pigmente werden hergestellt, indem optional eine Unterlage, beispielsweise eine PET-Folie oder ein umlaufendes Metall-
15 band, mit einem Releasecoat beschichtet wird. Die Beschichtung der Unterlage mit einem löslichen Harz oder Wachs kann über Tauch- oder Druckverfahren vorgenommen werden.

Die in Frage kommenden Metalle werden dann einzeln in Verdampfern im
20 Hochvakuum verdampft und auf der Unterlage kondensiert.

Anschließend wird der Metallfilm abgelöst, indem entweder der Releasecoat oder die Unterlage aufgelöst wird, und in einem anwendungstechnisch geeigneten Lösemittel wie Isopropanol, Isopropylacetat, Ethylacetat oder
25 Glykolether mittels eines geeigneten Rührwerks oder einer hohen Scherkräfte ausübenden Pumpe auf Pigmentpartikelgröße zerkleinert. Ultraschallzerkleinerung kann zusätzlich oder alternativ eingesetzt werden. Gegebenenfalls werden die Pigmentpartikel noch klassiert.

Um die Metallflächen der erfindungsgemäßen Pigmente vor Korrosion zu schützen, ist es möglich, diese in einem zusätzlichen Schritt mit Korrosionsschutzschichten zu versehen. Da diese Schichten dünn und niedrig brechend sind, haben sie praktisch keinen Einfluss auf das optische Verhalten der Pigmente. Grundsätzlich sind zwei Methoden des Aufbringens von Korrosionsschutzschichten möglich: Einmal durch Aufdampfen einer beidseitigen Schutzschicht während des Verdampfungsprozesses, zum anderen durch Auffällen einer Passivierungsschicht während oder nach der Zerkleinerung der Filmbruchstücke. Das Aufdampfen von Schutzschichten während des Verdampfungsprozesses wird in der Reihenfolge Schutzschicht, Legierungsfilm, Schutzschicht vorgenommen, wobei i. A. schwerlösliche aber leicht zu verdampfende Materialien wie SiO_x oder MgF_2 gewählt werden. Das Auffällen einer Passivierungsschicht wird als nasschemische Reaktion durchgeführt. Bewährt hat sich das Auffällen einer dünnen SiO_2 -Schicht, zweckmäßiger Weise über einen Sol/Gel-Prozess durch Hydrolyse von Silanen und anschließende Silanolbehandlung, weiterhin die Auffällung von Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Phosphat, Phosphorsäure, Phosphorsäureestern, Phosphinsäure, Silanen, organisch modifizierten Silicaten, Titanaten, Zirkonaten oder methacrylatbasierenden Polymerschichten oder Kombinationen dieser Verbindungen.

Die folgenden Beispiele sollen dazu dienen, die Erfindung näher zu beschreiben.

Beispiel 1

In einem Roll-Coater der Firma Steiner GmbH & Co. KG wird eine PET-Unterlagefolie von 24 μm Dicke, welche mit einem Releasecoat beschichtet ist, mit einer Kupfer/Zinklegierung im Hochvakuum beschichtet. Der

Releasecoat besteht aus acetonlöslichem Methylmethacrylatharz und wird in einem separaten Arbeitsgang vorab aufgedruckt. Das Vakuum wird auf $5 \cdot 10^{-4}$ mbar eingestellt.

- 5 Die Geschwindigkeit, mit der die Unterlagebahn abgewickelt wird, beträgt 3 m/s. Kupfer sowie Zink werden in separaten Verdampfern mit einer Rate verdampft, die zu einer Metallfilmdicke auf der bewegten Unterlage von 40 nm führt. Nach abgeschlossener Beschichtung wird der Roll-Coater mit Stickstoff geflutet, der metallisierte PET-Wickel wird entnommen und in
10 einer Ablösestation mit Aceton behandelt. Durch Auflösen des Releasecoats wird der Metallfilm von der Unterlage abgetrennt. Die metallischen Filmfragmente werden in einer Zentrifuge aufkonzentriert und von der releasecoathaltigen Acetonlösung abgetrennt. Danach wird der Filterkuchen in eine Isopropanollösung eingetragen, wo der Film über 20 Minuten zer-
15 kleinert wird. Die Suspension, in der die Metallflakes vorliegen, ist 12 %ig.

Die erhaltene Pigmentsuspension zeigt goldglänzende Pigmentpartikel höchster Brillanz. Die mittlere Partikelgröße der Plättchen liegt bei 10 µm
20 (Cilas). Chemische Analysen zeigen, dass das Pigment 70 % Kupfer und 30 % Zink enthält. Röntgenanalysen ergeben, dass die Elemente in einer homogenen Legierungsform vorliegen.

Stabilisierung:

- 25 1000 g der oben hergestellten 12 %-igen Pigmentsuspension in Isopropanol werden bis zum Siedepunkt erhitzt und mit 11 g Tetraethoxysilan und 10 g Wasser versetzt. Danach wird über einen Dosimaten eine 10 %-ige wässrige Lösung DMEA zugegeben bis der pH-Wert 8 erreicht ist. Unter Beibehaltung des pH-Wertes wird über einen Zeitraum von 2 Stunden gerührt.

- 10 -

Danach werden 1,4 g Diphenyldimethoxysilan, das in 12 g Isopropanol gelöst ist, gleichmäßig über 4 Stunden unter Rühren zudosiert. Anschließend gibt man noch 0,5 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasilan AMMO) hinzu und kühlt das Gemisch über 10 Stunden unter Rühren ab.

5

Das Metallpigment liegt danach korrosionsstabilisiert vor.

Patentansprüche

1. Glänzende kupferbasierende Metallflakes, die neben Kupfer mindestens einen weiteren metallischen Legierungsbestandteil enthalten und
5 über Vakuumabscheidung von Metallfilmen auf einer Unterlage, Ablösen der Filme von der Unterlage und anschließende Zerkleinerung der Filme hergestellt sind.
2. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Flakes mindestens 60 % Kupfer und zwischen 2 und 40 % Zink enthalten.
10
3. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Flakes als zusätzlichen Legierungsbestandteil Silicium enthalten.
15
4. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das plättchenförmige Effektpigment planparallele Oberflächen und eine Dicke zwischen 10 und 100
20 nm, vorzugsweise zwischen 20 und 60 nm aufweist.
5. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche der Pigmentpartikel mit einer Korrosionsschutzschicht belegt ist.
25
6. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Korrosionsschutzschicht Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Phosphat, Phosphorsäure, Phosphorsäureester, Phosphinsäure, Silane, organisch modifizierte Silicate, Titanate, Zirkonate oder

methacrylatbasierende Polymerschichten oder Kombinationen dieser Verbindungen enthält.

- 5 7. Verfahren zur Herstellung glänzender kupferbasierender Metallflakes nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit folgenden Verfahrensschritten:
 - a) ggf. Aufbringen eines Releasecoats auf eine Unterlage
 - b) Aufbringen eines Metallfilms auf den Releasecoat bzw. die Unterlage
 - c) Ablösen des Metallfilms
 - 10 d) Zerkleinern zu Pigmentteilchen.
8. Verfahren zur Herstellung glänzender kupferbasierender Metallflakes nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit folgenden Verfahrensschritten:
 - a) Aufbringen eines Metallfilms auf eine Unterlage
 - 15 b) Auflösen der Unterlage
 - c) Zerkleinern des Metallfilms zu Pigmentteilchen.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch getrenntes Verdampfen der Le-
20 gierungsbestandteile erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch getrenntes Verdampfen einer Legierung und eines oder mehrerer weiterer Bestandteile erfolgt.
25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch Elektronenstrahl, Widerstands- oder Strahlungsbeheizen erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch Flash-Verdampfen, Simultanverdampfen oder Springstrahlverdampfen erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP 03/08728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/66 C09D5/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 941 584 A (TUNDERMANN JOHN HAYES ET AL) 2 March 1976 (1976-03-02) column 6, line 38 - line 52; claims ---	1,2
X	EP 0 499 817 A (DAINIPPON TORYO KK ;MITSUBISHI MATERIALS CORP (JP)) 26 August 1992 (1992-08-26) page 3, line 51 - line 57 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198601 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1986-003700 XP002260804 & JP 60 229966 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 15 November 1985 (1985-11-15) abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2004

Date of mailing of the international search report

12/02/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP 03/08728

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 165544 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD), 24 June 1997 (1997-06-24) abstract	1
A	US 4 321 087 A (CUELI PETER ET AL) 23 March 1982 (1982-03-23) the whole document	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08728

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3941584	A	02-03-1976	NONE	
EP 0499817	A	26-08-1992	JP 2857932 B2	17-02-1999
			JP 4356567 A	10-12-1992
			JP 2857933 B2	17-02-1999
			JP 6088044 A	29-03-1994
			JP 2857934 B2	17-02-1999
			JP 6057179 A	01-03-1994
			JP 2857935 B2	17-02-1999
			JP 6057180 A	01-03-1994
			DE 69202487 D1	22-06-1995
			DE 69202487 T2	29-02-1996
			EP 0499817 A1	26-08-1992
			US 5266105 A	30-11-1993
JP 60229966	A	15-11-1985	JP 1786962 C	10-09-1993
			JP 4079388 B	15-12-1992
JP 09165544	A	24-06-1997	NONE	
US 4321087	A	23-03-1982	JP 1437558 C	25-04-1988
			JP 58109562 A	29-06-1983
			JP 62045905 B	29-09-1987

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08728

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C1/66 C09D5/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09C C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 941 584 A (TUNDERMANN JOHN HAYES ET AL) 2. März 1976 (1976-03-02) Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 52; Ansprüche	1,2
X	EP 0 499 817 A (DAINIPPON TORYO KK ;MITSUBISHI MATERIALS CORP (JP)) 26. August 1992 (1992-08-26) Seite 3, Zeile 51 - Zeile 57	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198601 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1986-003700 XP002260804 & JP 60 229966 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 15. November 1985 (1985-11-15) Zusammenfassung	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nobis, B

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08728

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 165544 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD), 24. Juni 1997 (1997-06-24) Zusammenfassung -----	1
A	US 4 321 087 A (CUELI PETER ET AL) 23. März 1982 (1982-03-23) das ganze Dokument -----	7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P 03/08728

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3941584	A	02-03-1976	KEINE
EP 0499817	A	26-08-1992	JP 2857932 B2 17-02-1999
			JP 4356567 A 10-12-1992
			JP 2857933 B2 17-02-1999
			JP 6088044 A 29-03-1994
			JP 2857934 B2 17-02-1999
			JP 6057179 A 01-03-1994
			JP 2857935 B2 17-02-1999
			JP 6057180 A 01-03-1994
			DE 69202487 D1 22-06-1995
			DE 69202487 T2 29-02-1996
			EP 0499817 A1 26-08-1992
			US 5266105 A 30-11-1993
JP 60229966	A	15-11-1985	JP 1786962 C 10-09-1993
			JP 4079388 B 15-12-1992
JP 09165544	A	24-06-1997	KEINE
US 4321087	A	23-03-1982	JP 1437558 C 25-04-1988
			JP 58109562 A 29-06-1983
			JP 62045905 B 29-09-1987